

# 熱処理加工によるアミランの特性に関する研究 (第6報)

## 熱収縮機構について

辻 本 石 雄・元 治 信 雄

### Studies on the Effects of Heat Treatment on the Properties of Amilan (VI) On the Mechanism of Thermal Shrinkages.

Ishio TSUJIMOTO, Nobuo MOTOJI

For the purpose of investigating the mechanism of thermal shrinkages of Amilan as an aid in evaluating the particular temperature dependence of heating effects, the authors subjected the cold drawn samples of Amilan to dry heat treatments.

The thermal shrinkages are thought to be influenced by entropy effects, internal energy effects and a change in the length of the molecule which occurs when molecules of lower M. W. were dissolved and recrystallized. There seem to appear three different behaviors which correspond to the transition of structures brought about at the respective temperatures by heat treatments.

#### 1. 緒

#### 言

目的は冷延伸アミランの熱処理加工における加熱効果の温度的特異性の検討への一助として、熱収縮機構に関する知見を求めるにある。勿論熱収縮は処理条件によつて異なるが、その過程を追跡し機構を明らかにすることは、実際作業工程、例えば糸の撚止め、織物、編物のいわゆる熱固定等に関連して最重要事項である故特性挙動探求の一環とした。

#### 2. 試 料 及 び 実 験 方 法

試料は T 社製 300 % 冷延伸アミラン 30 den フィラメント数 10 本 引揃え、試長 10cm のものを使用した。加熱炉としては、それぞれの実験温度において可及的温度が一定になるように製作した内径 25mm、長さ 110mm の円筒形開放型の電気炉を使用し、両端部は熱の放散するのを考慮して密にニクロム線を巻き、スライダックで昇温速度  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とし試料に  $0.833\text{mg}/\text{den}$  の微荷重を附して収縮率を読取顕微鏡で追跡した。なお炉内の空気の対流により糸の把持具附近に温度誤差を生ずるので炉の端部に 100W の電球を点灯し、本実験の範囲内において可及的誤差を生じないようにした。かつ室温は  $27 \pm 4^{\circ}\text{C}$  で部室の密閉等を行い、外気の気流の条件を可及的一定とした。以上の炉中で  $40^{\circ}\text{C}$  より  $20^{\circ}\text{C}$  毎  $180^{\circ}\text{C}$  の温度で急激曝熱（以後急熱と称す）及び昇温速度  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で処理（以後徐熱と称す）後定常収縮状態まで、又徐熱定常状態後炉冷し再び  $60^{\circ}\text{C}$  まで徐熱後炉冷の二段処理の場合、更に  $40^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$  までの収縮履歴曲線等の場合収縮過程を時間的に追跡して、収縮機構につき種々の考察を試み特に徐熱の際 oriented crystalline 化による二次的伸

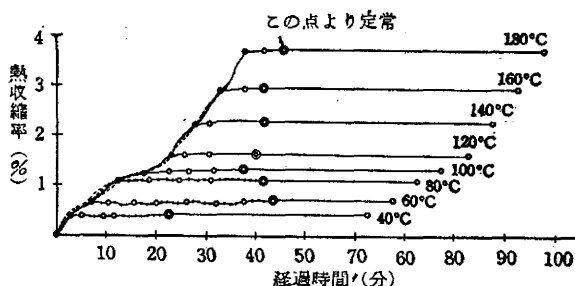
長の影響の有無等も検討し、かつ急熱の際収縮応力を求めて残留応力を4要素模型で対応させ収縮応力-収縮率曲線を解析した。

### 3. 実験結果及び考察

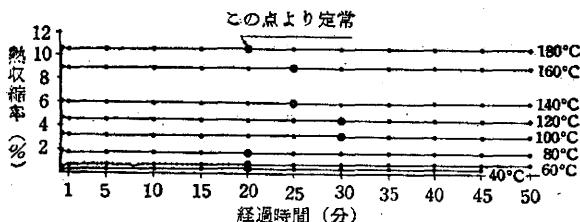
#### (1) 熱収縮の時間的追跡結果

延伸による残留歪は弾性延伸部と匍匐延伸部が緊張固化されたものと考えるが、これを高温中にもたせればアミド結合における水素結合の一部弛緩により、塑弾性ないし粘弾性延伸部分は不可逆的収縮を熱弾性的回復として発見し、可塑性延伸は永久歪として残留するわけである。この過程を急熱及び徐熱の場合につき追跡した結果は第1図の①、②の如くで①は測定の場合上タイムスケールをあまり小さくとれなかつたが、収縮の大部分は1~2sec以内に起る弾性的なもので、次いで処理温度により20~30minの緩慢な余効的回復が見られて後定常状態に達し、②は遅延時間大となるため趣きを異にし、弾性的部分は一般に小さくあらわれ、余効部分は①に比し1~15min位だけ大となる。なお40°~80°Cの場合余効部に呈する波状(特にoriented crystalline 化好適温度60°Cのとき顕著)及び殊に①の80°C以上の曲線群に一段ピークした極大点があれば、後僅かに収縮の減少を来たすのは、水素結合力が熱運動に起因する鎖状分子の収縮に反映するためと考える。又曲線群の最初の傾斜よりの収縮速度でいえば①は80°, 160°C, ②は60°, 140°Cにおいて急に増加する特異点を示す。これは敘上のそれぞれの温度が前報<sup>1)</sup>で述べた如く一つの転移温度と考えられ、(急熱すれば早い速度過程故、転移温度が多少向上を来たす)それぞれの温度で遅延時間が特に小さくなつたためであろう。しかし両者の定常状態に達せんとするときの収縮率についていえば、特異点は両者とも60°, 140°Cにおいて示し、即ち収

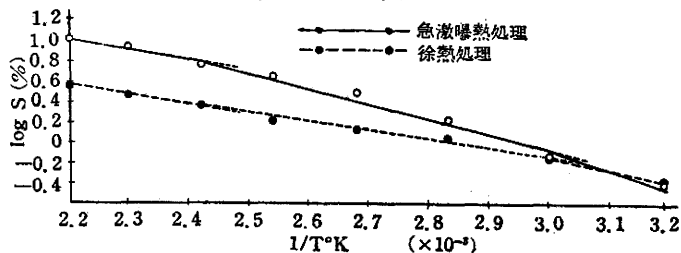
第1図 その①



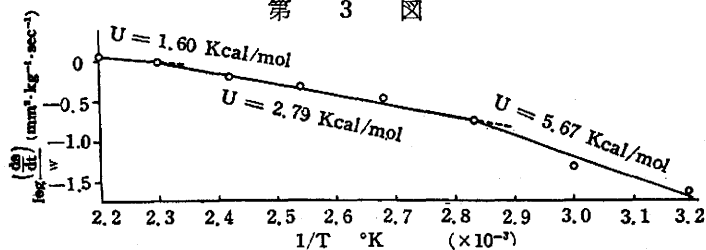
第1図 その②



第2図

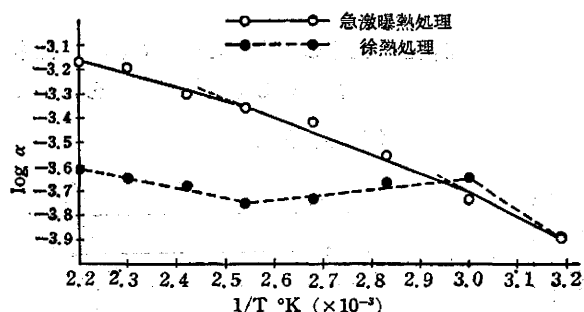


第3図



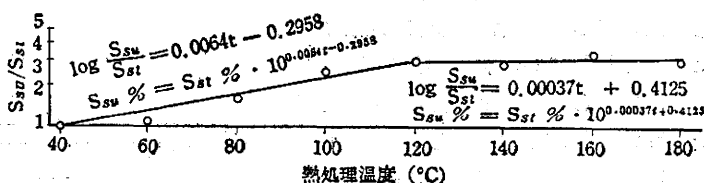
縮率の対数を  $1/T^{\circ}\text{K}$  に対して第2図の如くプロットすれば、 $60^{\circ}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$  に屈曲を有する3直線となる。これは本実験における急熱、徐熱の定常収縮状態における加熱効果では、同一転移温度を示すためと考えられる。従つて曲線群の最初の収縮速度についても、定常状態時の収縮率についても異つた3種の収縮機構の発生が説明されるようである。更に明確にするため急熱の場合だけの収縮初速度(微荷重  $w$  を附加したため  $ds/dt \cdot 1/w$  としてあらわす)の対数を  $1/T^{\circ}\text{K}$  に対してプロットすれば第3図の如く温度上昇とともに大となり、 $80^{\circ}$ 、 $160^{\circ}\text{C}$  に屈曲を有する3直線を示し見かけ活性化エネルギーを求めると図の如くなり、測定温度範囲により異り、明らかに3種の構造転移を示し、低温部で最大となりエネルギー的に安定状態を示している。又延伸度によりアミランの線膨脹係数は正又は負になることが報告<sup>2)</sup>

第4図



されているが、本実験では負の値が求められ、ポリカプロアミド容積温度曲線の屈曲点が  $60^{\circ}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$  に存在する故、容積に関連を有する線膨脹係数も同様になることが考えられるが、第4図の如く係数の対数を  $1/T^{\circ}\text{K}$  に対してプロットすれば予想通りになる。この際両者の定常状態時の収縮比を温度に対して第5図の如く対数目盛でプロットすれば、 $120^{\circ}\text{C}$  にて屈曲する2直線となり次の如き指数関数関係を有する。

第5図



$$40^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C} \cdots \cdots \log S_{su}/S_{st} = 0.0064t - 0.2958$$

$$\text{或は } S_{su} = S_{st} \cdot 10^{(0.0064t - 0.2958)}$$

$$120^{\circ} \sim 180^{\circ}\text{C} \cdots \cdots \log S_{su}/S_{st} = 0.00037t + 0.4125$$

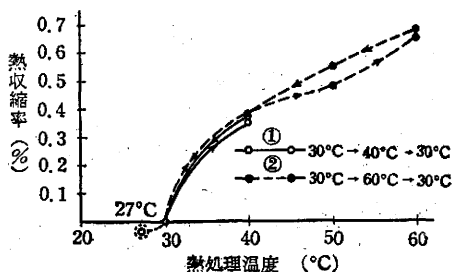
$$\text{或は } S_{su} = S_{st} \cdot 10^{(0.00037t + 0.4125)}$$

但し  $S_{su}$ 、 $S_{st}$  はそれぞれ急熱、徐熱時の収縮率 (%)。

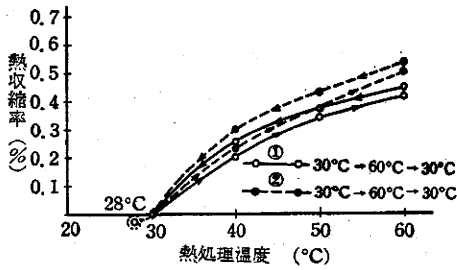
## (2) oriented crystalline 化による二次的伸長の検討

熱処理の際微結晶部の並行化による二次的伸長の影響の有無を検討するため、各種温度に徐熱し、収縮が定常状態に達した後に炉冷し、oriented crystalline 化好適温度  $60^{\circ}\text{C}$  に再び徐熱後炉冷のサイクルを施した際の収縮過程の追跡結果を第6~13図に示した。一段及び二段サイクル共に図の如き履歴現象を示す。これは加熱時と冷却時との同温度における水素結合程度の相違による熱収縮現象に結果されるもので、即ち加熱によるセグメントの運動の活性化により残留歪を回復し、各温度において定常収縮を示し、これを可及的急冷すればセットされると考えるが、炉冷すれば熱運動に徐々に制動が賦与され、その間加熱により緩和ないし切断された水素結合のある部分は、緊張ないし再結合による結合力等により、系のエントロピー増加の状態に移行せるものが、逆

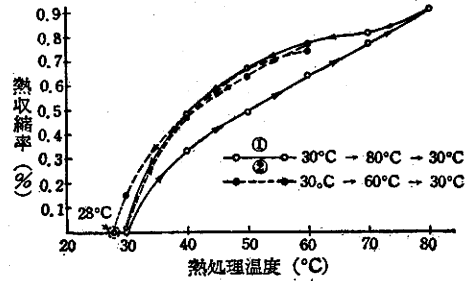
第6図



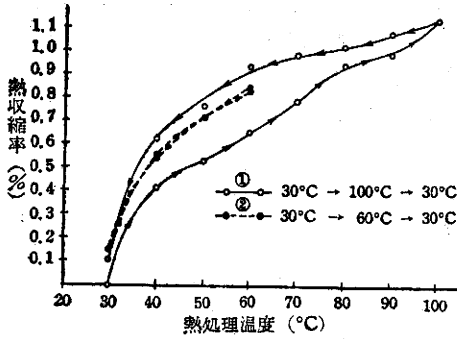
第 7 図



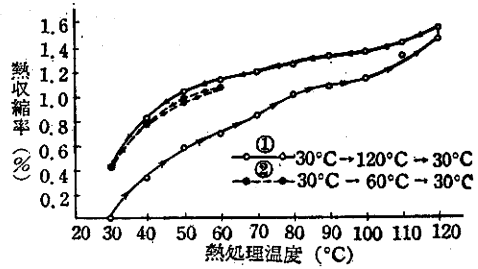
第 8 図



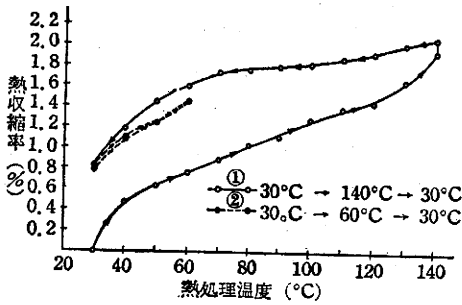
第 9 図



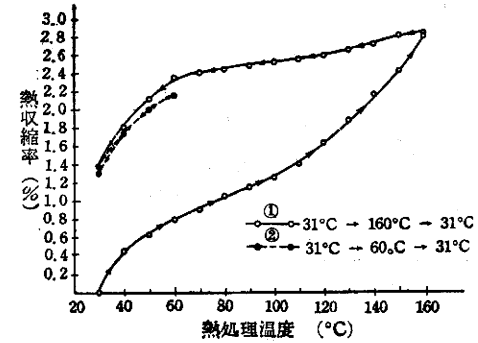
第 10 図



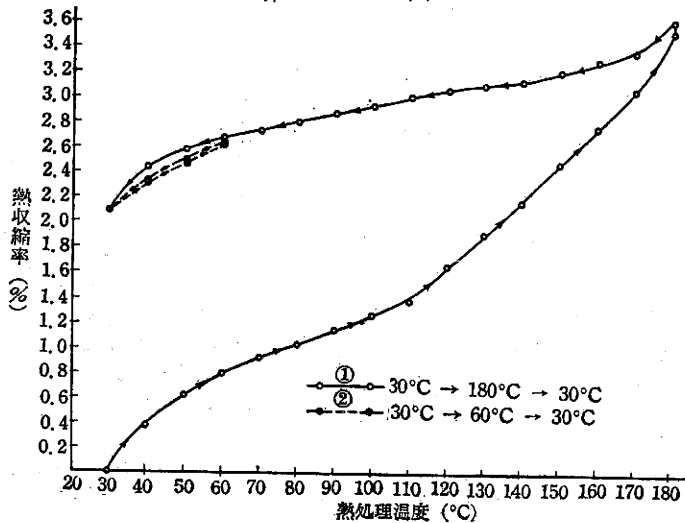
第 11 図



第 12 図

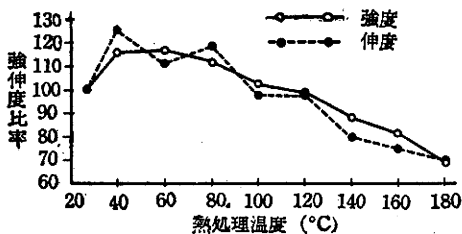


第 13 図



に減少過程に推移せんとして収縮が漸次減少し、遂に一定値をとるに至る現象によるものと考えらる。又各サイクル間の履歴は、これらの結果の程度の相違に由来するものであり、 $80^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  以上の二段処理においては、敘上の考察理論の当然の結果として処理温度上昇と共に残留歪の回復率が増加するが、 $40^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  及び  $60^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  の処理の場合は趣きを異にし最初の室温に炉冷すると一段及び二段サイクルともに完全に収縮率は 0 となる。これを更に検討するため徐熱炉冷のサイクルを  $40^{\circ}\text{C}$  において 10 回の繰返収縮履歴実験を試行したが、室温にもたらずと各回とも完全に収縮率 0 となり、 $60^{\circ}\text{C}$  では 6 回繰返してはじめて 0.16%，9 回目で 0.32%（いずれも図略）の残留歪の回復（収縮）を見た。これらの実験結果より帰納的に推論すれば  $60^{\circ}\text{C}$  位までの低温では水素結合の切断が考えられないが、しかし  $60^{\circ}\text{C}$  位の低温でもサイクルを相当繰返すと疲労を来し切断が起るのではないかと定性的に一応説明されるようで定量的には赤外線吸収スペクトルによる判別法を考えるが、繊維状では試料作製等に多少の難点が存し今後の研究を要するところであろう。この際第 6~7 図における二段処理で室温  $30^{\circ}\text{C}$  に炉冷後収縮は 0 を示すが、更に  $27^{\circ}\text{--}28^{\circ}\text{C}$  に降下すると図示の如く 0.03~0.04% 伸長を生ずる。第 8 図では  $30^{\circ}\text{C}$  まで炉冷してもなお僅少な収縮を有し  $28^{\circ}\text{C}$  まで降下すれば完全に原長に復帰する。第 9~13 図の  $100^{\circ}\text{C}$  以上ではいずれの場合も二段目の  $60^{\circ}\text{C}$  の処理の際の炉冷後の収縮率は一段目のそれより大略減少傾向が見られる。これらの現象は実験上試料に附加した微荷重ないし炉冷後の湿度、温度の変化に関係するのではないかと再検討したが、微荷重、湿度の変化はそれ程影響を示さず、炉冷後の温度変化が大いに影響するように見受けられたので、更に二段目の処理温度を  $60^{\circ}\text{C}$  以外の低温及高温について試行したが、この場合やはり最初の測定開始温度時の長さより多少伸長する場合が観測されたが、いずれも

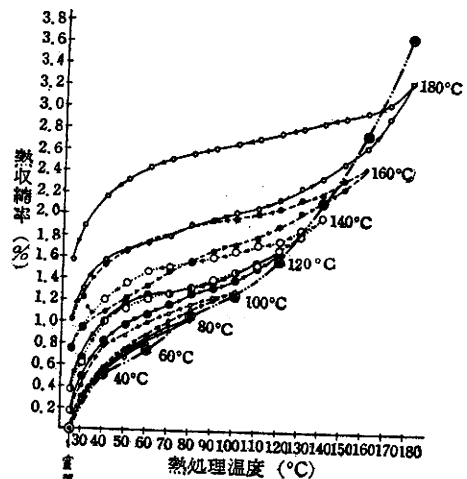
第 14 図



は後二者より大と思われが、予期に反し結晶化に overshadow されてか、かえつて小となる事が第 14 図で見られる。ところが  $40^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  処理が  $80^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  の場合の強度変化に比し伸び率が大きなることから二次的伸長の影響が考えられるのではなかろうか。なお検討して見たい。又  $60^{\circ}\text{C}$  前後の低温時の加熱炉冷のサイクルの際収縮率 0 となることから、延伸歪の回復を生じ難いものと考えられるがエネルギー的には多少均斉化された安定な状態を具現し、更に自発的な二次的伸長の影響を考慮すれば微結晶部の orientation 化進行に伴い、当然延伸歪による残留応力は相応に弛緩される筈である。しかし高温処理に比すれば勿論エネルギー的には不安定である。従つて空気存在における熱固定等の場合には強度を犠牲にしない限りにおいては高温  $140^{\circ}\text{C}^3$  前

結晶化好適温度  $60^{\circ}\text{C}$  の場合より少いようであつた。このように伸長を来す原因は温度変化が分子の熱運動に関係し、微結晶の orientation に反映するための長さの変化、いわゆる二次的伸長ともいふべき現象によるものではなかろうか。更にかくの如き考察結果より演繹すれば  $60^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  の二段処理が  $40^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  及び  $80^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$  処理より二次的伸長の影響大とも考えられ、従つて破壊強伸度における伸び率

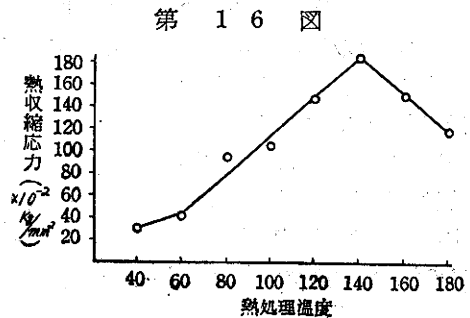
第 15 図



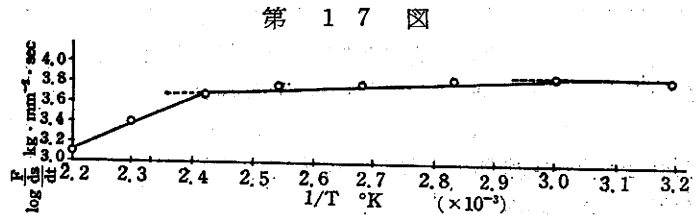
後で可及的徐熱急冷処理を行い、残留応力除去を主目的とする場合はなるべく軟化域の安定限界の最高温度を選定し可及的急熱急冷処理でセットすることが望ましく思惟される。しかし熱固定に関しては後報で種々実験の予定である。今度は繰返操作を  $20^{\circ}\text{C}$  毎  $40^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$  間につき徐熱炉冷のサイクルを8回行い収縮過程を第15図の如く追跡すると、 $180^{\circ}\text{C}$  までのノルマルな過程の曲線よりはすれ大略  $130^{\circ}\text{C}$  のところで互に交叉し、一種の thixotropy<sup>4)</sup> 現象を呈する。これは低温では繰返処理による結晶化、高温では低分子の溶融による軟化の影響で遅延時間の相違を来たためである。

### (3) 急熱過程の収縮率—収縮応力について

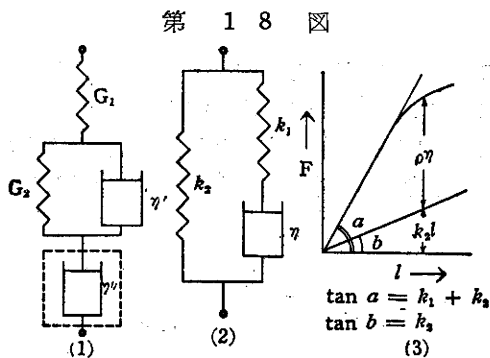
収縮応力の測定はそれぞれの温度中で各種荷重をかけ収縮過程を追跡し収縮が0となる荷重を図式に外挿して求めた。第16図は定常状態に達せんとする時の収縮応力をプロットしたもので大略  $60^{\circ}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$  に屈曲を有する3直線となり、従つて3種の機構の生起が考えられ、この点は第2図の収縮率の時と同様である。この時の収縮応力最大の  $140^{\circ}\text{C}$  時の値を見れば大略アミラン常温時のヤング率の  $1/100$  位に相当し遙かに小さい。この際  $140^{\circ}\text{C}$  までの歪力の温度係数が正となり不可逆的ながら、ゴム弾性のようにエントロピ効果によるものと考えられ、即ちゴムの一定歪における力の変化  $K = a + bT$  と同じ傾向を示し  $140^{\circ}\text{C}$  を過ぎると結晶弾性部分  $a$  が大となり温度係数は負となる。これは  $140^{\circ}\text{C}$  までは加熱により結晶部が緩和されエントロピ増大し、 $140^{\circ}\text{C}$  以上では低分子部分溶融による軟化域に属し結晶弾性を呈するものと考えれば定性的に説明される。ここに一般に収縮応力は加熱速度過程に依存し収縮速度は  $ds/dt = A' \cdot e^{-U/kT}$  とあらわされる故  $F/ds/dt$



$= A \cdot e^{U/kT}$  の如き式で表示してもやはり  $F/ds/dt$  の対数と  $1/T^{\circ}\text{K}$  の間に直線関係が成立する故に第17図の如く収縮応力の場合と同様に3直線



で示される。ところがかかる熱収縮は第18図(1)に示す4要素模型で一応説明出来る。図は延伸歪を受けた分子が緊張固化された状態とする。即ち  $G_1$  は瞬間的弾性、 $G_2$ 、 $\eta'$  は遅延弾性、 $\eta''$  は永久変形機構の固体粘性を示したもので、これを加温すれば分子の凍結がとかれて  $G_1$  及び  $G_2$ 、 $\eta'$  等は熱弾性的回復として収縮を来すわけである。従つて熱収縮率—収縮応力曲線を  $\eta''$  を一定としたとき  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $\eta'$  の3要素模型で解析できるわけである。しかし一般に高分子固態の残留歪は種々の遅延時間を有する故連続分布をするものとし、変形を  $l$ 、歪力を  $F$ 、遅延時間を  $\tau$  とすれば



歪を受けた分子が緊張固化された状態とする。即ち  $G_1$  は瞬間的弾性、 $G_2$ 、 $\eta'$  は遅延弾性、 $\eta''$  は永久変形機構の固体粘性を示したもので、これを加温すれば分子の凍結がとかれて  $G_1$  及び  $G_2$ 、 $\eta'$  等は熱弾性的回復として収縮を来すわけである。従つて熱収縮率—収縮応力曲線を  $\eta''$  を一定としたとき  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $\eta'$  の3要素模型で解析できるわけである。しかし一般に高分子固態の残留歪は種々の遅延時間を有する故連続分布をするものとし、変形を  $l$ 、歪力を  $F$ 、遅延時間を  $\tau$  とすれば

$$l = F \left[ \frac{1}{G_1} + \int_0^{\infty} J(\tau) (1 - e^{-\tau/\tau}) \cdot d\tau \right]$$

(但し  $J = \text{compliance}$  で  $\tau$  の連続函数)

しかしこの式の計算は実際には不可能故、唯1個の遅延時間を有するモデルで表現することは厳密には正しくないが、変化の有無を見る目的には簡単で便利である。(1)の $\eta''$ を除いた3要素では常数決定が複雑となる故モデル(2)を用いて曲線を解析して求めた常数を次式により等価変換を行えばよい。

$$G_1 = k_1 + k_2, \quad G_2 = k_2(k_1 + k_2)/k_1, \quad \eta' = \eta(k_1 + k_2)^2/k_1^2$$

モデル(2)の一定歪速度 $\rho$ の場合の歪力-歪関係は次の如くなる。

$$F = \rho\eta \{1 - \exp(-k_1 l / \rho\eta)\} + k_2 l$$

即ち実際の収縮応力-収縮率の場合、指数函数部分は比較的速かに消失して曲線は直線と見なし得るようになる。そこで(3)の如くその直線部分の傾斜から $k_2$ 、又 $F$ と $k_2 l$ の差が $M$ 要素に働く力の平衡値 $\rho\eta$ となり、これより $\eta$ 更に原点における切線より $k_1 + k_2$ が求められる。但し $\rho$ をこの際収縮初速度であらわした。その求めた結果を第19図に示した。 $\eta'$ は温度上昇と共に低下し特に $80^\circ, 160^\circ\text{C}$ で急激に低下するが、これは第3図における収縮速度に対応すれば首肯される。結晶弾性に対応する $G_1$ は、温度上昇と共に $\eta'$ の減少にovershadowされて減少し構造体はエントロピ弾性へと移行するが、エントロピ弾性に対応する $G_2$ は $140^\circ\text{C}$ まで上昇しエントロピ的力を発現し以後低下してエネルギー弾性効果を発現する。以上の各種の実験結果を帰納的に記述すれば次の如く要約できる。

(1) 要するに熱収縮は加熱速度に依存しゴム弾性の如きエントロピ効果、エネルギー弾性効果及び低分子部分の溶融再結晶する場合の長さの変化等によつて発現され、その結果として残留応力が減少を来たしエネルギー的により安定な状態にもたらされ、なお応力減少には結晶化による自発的な二次的伸長ともいうべき現象も影響されるようである。

(2) 処理温度に依存する収縮応力、収縮率の変化傾向は共に屈曲を有する3直線となり、異なつた3種の収縮機構を発現する。従つてそれぞれの温度において内部構造的に3種の構造転移の生起が考えられる。

#### 4. 結

#### 言

冷延伸アミランの熱収縮を時間的に追跡し、その挙動を種々解析し、発生機構を明らかにすることができた。最後に次報には熱弾性的特性について報告の予定である。本研究は昭和29年度文部省自然科学各個研究費によるものの一部であることを附記し関係当局に衷心より深謝の意を表する次第である。なお本稿の要旨は日本繊維機械学会昭和30年度秋季研究発表大会において講演した。

#### 註

1), 3) 辻 本 元 治：本誌，第2報，第3巻，第2号

2) 渡 辺：ナイロン

4) コロイド化学における thixotropy とは一見意味が異なるように見えるが、その本質は同じことである。

第 19 図

